

УДК 621.762.2

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРУ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, НАПОЛНЕННОГО КАРБИДОМ БОРА**д-р техн. наук В.И. ЖОРНИК; С.А. КОВАЛЕВА;****д-р техн. наук М.А. БЕЛОЦЕРКОВСКИЙ; акад. НАН Беларуси, д-р техн. наук П.А. ВИТЯЗЬ**
(Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск);**д-р хим. наук Т.Ф. ГРИГОРЬЕВА****(Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск);****канд. техн. наук, доц. А.В. ДУДАН****(Полоцкий государственный университет)**

Методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии исследованы продукты механической активации порошковой смеси сверхвысокомолекулярного полиэтилена и микрокристаллического карбида бора (B_4C), проведенной в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице с энергонапряженностью $I = 1,1$ Вт/г при длительности от 5 до 25 мин. Показано, что в условиях интенсивных ударно-сдвиговых деформаций формируются полимерные композиционные частицы чешуйчатой формы размером 100...160 мкм с хаотичным распределением в них частиц карбида бора размером 1...5 мкм, при этом окислительной деструкции полимера не наблюдается. Основными возможными результатами взаимодействия полимерной матрицы и дисперсных порошков наполнителя при механической активации являются процессы сшивки при некотором вероятном уменьшении его молекулярной массы. Механическая активация способствует формированию структуры карбида бора с меньшим содержанием углерода ($B_{6,5}C$).

Ключевые слова: механическая активация, микроструктура, композиты, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, карбид бора.

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) благодаря высоким значениям молекулярной массы (до 10^6 г/моль) обладает рядом достоинств, в числе которых хорошие антифрикционные свойства, высокая ударпрочность, стойкость к растрескиванию под напряжением в коррозионных средах, а также при повышенной температуре стабильность размеров, стойкость к истиранию и γ -излучению, что делает его перспективным материалом для ряда приложений. Одним из методов, позволяющих существенно повысить как механические характеристики СВМПЭ для применения в нагруженных конструкциях, так и получить необходимые сочетания физико-механических, трибологических и теплофизических свойств для его использования в узлах трения, является дисперсное упрочнение и получение полимерных композиционных материалов [1]. Композиционные материалы на основе СВМПЭ и наполнителя в виде бора или его соединений служат эффективной защитой от нейтронного излучения. К тому же карбид бора характеризуется уникальной комбинацией свойств (низкая плотность, высокая температура плавления, термическая стабильность, высокая твердость и стойкость к истиранию и др.), которые делают его материалом для широкого диапазона применений.

Физико-механические свойства композиционных материалов на основе полимеров структурно чувствительны и определяются атомным, молекулярным и надмолекулярным строением вещества. При этом основополагающую роль в структурообразовании композитов играют фазовое состояние и степень дисперсности наполнителя, его распределение в матрице, межфазная поверхность и процессы взаимодействия на границе между частицами дисперсной фазы и полимерной матрицей.

Однако в силу большой длины полимерных цепей СВМПЭ имеет крайне низкий показатель текучести расплава, что не позволяет перерабатывать его традиционными для конструкционных пластиков методами, такими как литье под давлением, шнековая экструзия и др. Поиск путей повышения технологических свойств СВМПЭ без заметного снижения его механических характеристик – актуальная научно-техническая проблема. Перспективным является метод формирования композитов на основе СВМПЭ, базирующийся на технологии твердофазного деформационного смешения. Одним из эффективных способов таких технологий служит интенсивная механическая обработка, проводимая в высокоэнергетических планетарных шаровых мельницах.

В условиях интенсивных ударно-сдвиговых деформаций в материалах реализуются процессы пластического деформирования, диспергирования, перемешивания, которые приводят к увеличению контактных поверхностей и физико-химическим процессам взаимодействия с формированием композитных структур [2]. Уровень локальных давлений и температур, возникающих в условиях механической акти-

зации, зависит от геометрических характеристик мельницы, скоростных режимов, выбора размольных тел (энергонапряженности, I) [3] и физико-механических свойств обрабатываемого вещества. Деформационный отклик полимеров является вязкоупругим, демонстрируя характеристики как упругого твердого вещества (обратимого механического отклика), так и вязкой жидкости (необратимый механический отклик), и, следовательно, зависит не только от структуры полимера, но и от длительности воздействия. При этом некоторые молекулярные моды под действием механических напряжений могут быть более деформируемы, чем другие. Механическая активация (МА) способствует повышению реакционной способности полимера и может приводить к его модифицированию за счет изменений надмолекулярной структуры и молекулярного строения (процессов разрыва внутримолекулярных связей и процессов сшивки) [4]. Механическая обработка приводит к увеличению плотности СВМПЭ, модуля упругости и одновременно к снижению коэффициента трения и предела текучести [5]. Метод механоактивационной обработки СВМПЭ по сравнению, например, с методом горячего прессования при повышенных температурах (до 300 °С) обладает преимуществом, поскольку не требует создания специальной атмосферы для предотвращения окислительной деструкции.

Цель данной работы – исследование процессов формирования микроструктуры полимерных композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и микрокристаллических порошков карбида бора в условиях механоактивационной обработки.

Материалы и методы исследований. Изготовление композиционных порошков осуществлялось путем механической обработки, проводимой в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице Активатор 2S (г. Новосибирск) с водяным охлаждением, в воздушной атмосфере. Объем барабана 250 см³, диаметр шаров 7 мм, загрузка шаров – 370 г, навеска обрабатываемого образца – 40 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~ 600 об/мин. Барабаны и шары изготовлены из стали ШХ15. Энергонапряженность процесса механической активации $I = 1,1$ Вт/г [6].

Длительность обработки τ составляла 5, 10 и 25 мин. Количество дозы переданной механической энергии D определялось длительностью обработки, $D = I\tau$ (кДж/г).

Состав порошковой смеси – 20 мас.% СВМПЭ + 80 мас.% В₄С.

В качестве исходного матричного материала использовался порошок сверхвысокомолекулярного полиэтилена марки GUR 4120 производства Ticona GMbH (Германия) с молекулярной массой $4 \cdot 10^6$ г/моль и размером сферических частиц 100...160 мкм. В качестве наполнителя использовался порошок монокристаллического карбида бора В₄С со средним размером частиц 100...160 мкм.

Рентгенодифракционные измерения порошков выполнены на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием характеристического излучения CuK α . Фазовый анализ проводился с применением базы рентгенографических стандартов ICDD PDF2. Расчет и уточнение профильных и структурных параметров выполнялись по методу наименьших квадратов с проведением полнопрофильного анализа дифрактограмм в ПО TOPAS с использованием итерационной процедуры Паули (Pawley) [7]. Исследования микроструктурных характеристик (размера кристаллитов L и микронапряжений ϵ) проводились с использованием «дубль-Фойгт» (double Voight) методологии, в которой профили дифракции на размер кристаллитов и на микроискажения обобщенно описываются функциями Фойгта. Для разделения вкладов в уширение пиков от L использовалась функция Лоренца, от микронапряжений ϵ – функция Гаусса.

Исследования микроструктуры и химического состава получаемых композитов проводились на сканирующем электронном микроскопе «CamScan 4» (OxfordInstruments, Англия) с микроанализатором Inca-350. ИК-исследования проводились с использованием ИК-Фурье спектрометра Nicolet iS10 (ThermoScientific, США) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на кристалле алмаза в диапазоне 4000...400 см⁻¹.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. В результате интенсивной механической обработки смеси полимера и порошка карбида бора с длительностью от 5 до 25 мин, что соответствует значениям дозы механической энергии D от 0,33 до 1,65 кДж/г, рентгенографически регистрируемый фазовый состав образцов представлен основными кристаллическими фазами карбида бора В₄С № 35-0798 (пространственная группа R3m) и В₁₀С № 44-1206 (R3m), α -Fe № 06-0696 и № 40-1995 в базе рентгенографических порошковых стандартов JCPDS PDF2. На начальной стадии механической активации (при $D = 0,33$ кДж/г) регистрируется присутствие фазы углерода (С) (рисунок 1), которая с увеличением значений дозы закачиваемой механической энергии (до 0,66 кДж/г и более) исчезает. Механическая активация способствует фрагментации монокристаллических карбидных частиц до размера кристаллитов $L_{В4С} = 149$ нм, однако параметры тонкой структуры изменяются незначительно: $\Delta a = 0,003$ Å; $\Delta c = 0,007$ Å (таблица 1), что может быть обусловлено колебаниями в содержании углерода (~ 19,3% ат. [8]).

Высокая абразивная способность карбида бора способствует появлению в составе смеси нанокристаллического железа (порядка ~ 9 мас.%) с размером кристаллитов $L_{Fe} = 21...18$ нм в результате намола от стальных размольных тел и стенок барабана. Увеличенный параметр решетки железа до $a = 2,874$ (Å) может быть обусловлен формированием твердого раствора с углеродом, что подтверждают и высокие значения микронапряжений (1,679...1,235%).

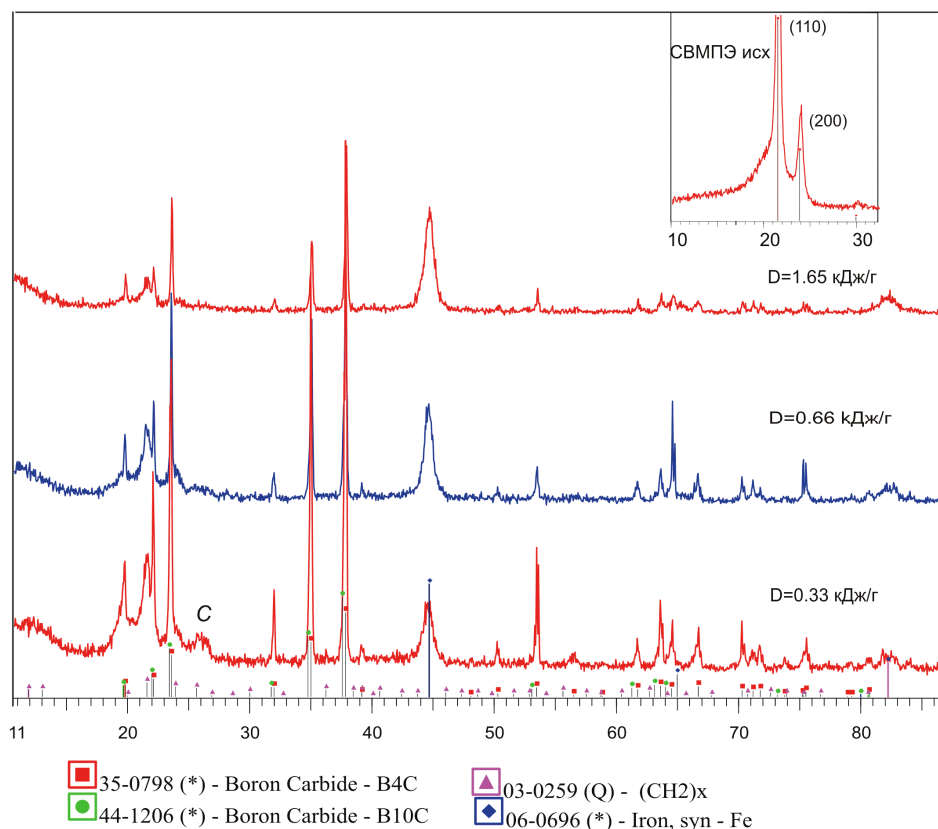


Рисунок 1. – Дифрактограммы порошков исходного СВМПЭ и композитов СВМПЭ/ B_4C , полученных при различных значениях D

Таблица 1. – Микроструктурные параметры фаз СВМПЭ/ B_4C

Фаза и ее параметры		Значения D , кДж/г		
		0,33	0,66	1,65
B_4C	a (Å)	5,603	5,601	5,600
	c (Å)	12,084	12,067	12,077
	L (нм)	> 200	145	149
	e_G	–	–	0,110
αFe	a (Å)	2,874	2,871	2,871
	L (нм)	21	19	18
	e_G	1,679	1,235	1,418

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен – аморфно-кристаллический полимер, в котором в исходном состоянии кристаллическая структура представлена орторомбической фазой с пространственной группой $Pnam$ (62) с преимущественной ориентацией по плоскости (110). Интенсивность рефлекса, отвечающего данной плоскости, значительно превосходит остальные. С увеличением длительности обработки до значений $D = 1,65$ кДж/г (при $\tau = 25$ мин) наблюдается снижение интенсивности пиков кристаллической части (110) и (200) аморфного гало. Данный факт свидетельствует об уменьшении размеров кристаллитов кристаллической части полимера, что может быть обусловлено изменением конформационного состояния полимера.

По данным фракционного анализа на начальном этапе ($\tau = 5$ мин) механической активации происходит измельчение частиц карбида бора, что обуславливает появление фракции менее 40 мкм (рисунок 2). При этом также происходит формирование композитов с преимущественным содержанием полимера. Наблюдается высокая деформация исходных частиц полимера и образование чешуйчатых агломератов. С увеличением длительности обработки размер композиционных частиц возрастает за счет процессов пластического деформирования и спекания.

После механической активации при значении дозы $D = 1,65$ кДж/г частицы карбида бора измельчаются до уровня 1...5 мкм, при этом они распределены хаотично, в то время как намоал частиц железа равномерно распределен в матрице полимера (рисунок 3). Крупные частицы карбида (~5 мкм), в отличие от мел-

ких частиц (~ 1 мкм), имеют выраженную границу раздела с полимером, что говорит о том, что образования достаточно прочных связей между различными компонентами порошковой композиции не происходит.

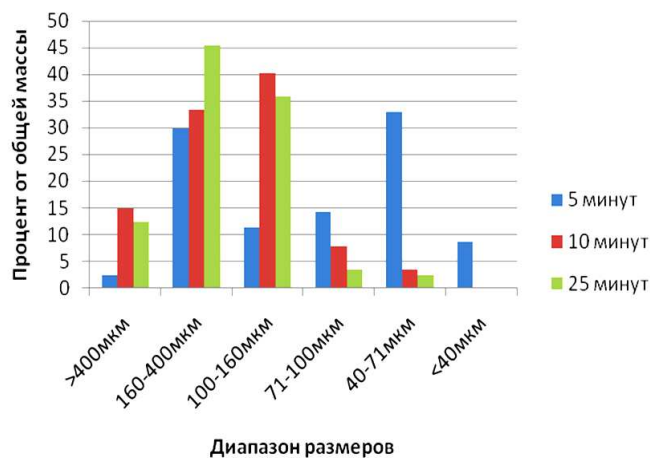


Рисунок 2. – Гистограмма распределения частиц по фракциям, полученная по данным ситового анализа

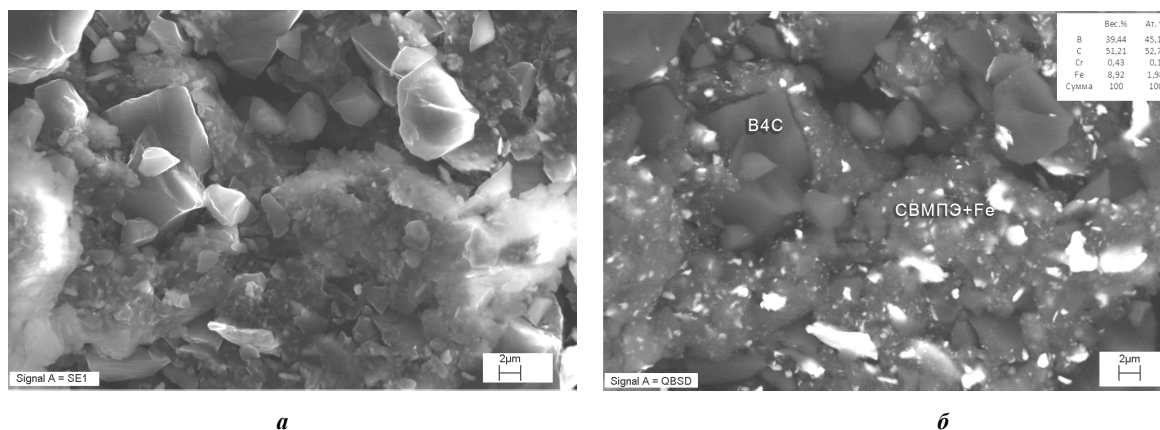


Рисунок 3. – Порошковая композиция СВМПЭ/В₄С, обработанная при $D = 1,65$ кДж/г

Результаты исследования химических связей в СВМПЭ и карбиде бора с различной длительностью МА методами ИК-спектроскопии представлены на рисунке 4.

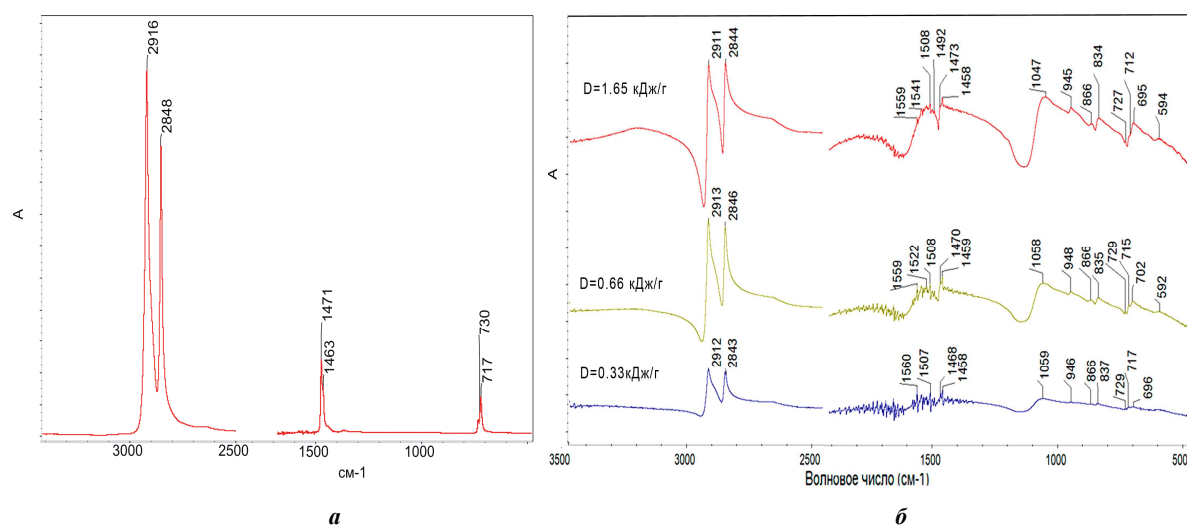


Рисунок 4. – ИК-Фурье спектры исходного порошка СВМПЭ (а) и композиционных частиц СВМПЭ/В₄С (б), полученных после МА при различных значениях D

На всех спектрах полученных образцов регистрируются полосы поглощения, характерные для СВМПЭ (рисунок 4, а), такие как дуплет (2913 см^{-1} и 2846 см^{-1}), отвечающий за симметричные и асимметричные валентные колебания С–Н, дуплет (1468 см^{-1} и 1458 см^{-1}), отвечающий за деформационные колебания С–Н, и полосы кристалличности (730 см^{-1} и 719 см^{-1}), отвечающие за маятниковые колебания δCH_2 (рисунок 4, б). Однако их интенсивность значительно снижена уже после обработки со значением $D = 0,33\text{ кДж/г}$. Появляется дополнительное плечо в области 2913 см^{-1} в сторону низкочастотной области. После МА при $D = 1,65\text{ кДж/г}$ формируется плечо полосы 730 см^{-1} . Исчезновение полос кристалличности полиэтилена (1468 см^{-1} и 730 см^{-1}) при этом может быть связано с нарушением конформационной регулярности макромолекул. Об аморфизации полимера может свидетельствовать и формирование диффузной полосы в диапазоне $1300\text{--}1400\text{ см}^{-1}$. С увеличением длительности механической активации происходит также формирование и рост диффузных полос в диапазонах $1450\text{--}1600$ и $3000\text{--}3300\text{ см}^{-1}$. Полос, принадлежащих спиртам или кетонам, полос С–О и С=С, которые указывали бы на окислительную деструкцию полимера, не регистрируется.

Одновременно на спектрах регистрируются характерные полосы поглощения карбида бора, которые соответствуют В–С валентным колебаниям: 1059 см^{-1} ($\nu_a\text{ C-B}_3$), 946 см^{-1} ($\nu_s\text{ C-B}_3$), 866 и 837 см^{-1} [9].

Атомная структура карбида бора широко обсуждалась в литературе [10–13].

Основной структурной единицей карбида бора является 12-атомный икосаэдр, который расположен в вершинах ромбоэдрической решетки тригональной симметрии (пространственная группа $R3m$) и 3-атомные линейные цепи, связывающие икосаэдры вдоль $[111]$ ромбоэдрической оси. Различают две стабильные структурные конфигурации карбида: богатое углеродом соединение $\text{B}_{4,3}\text{C}$ (или B_{12}C_3) с идеализированной структурной конфигурацией $(\text{B}_{12})\text{CCC}$ (где (B_{12}) представляет собой икосаэдрические атомы и CCC обозначает атомы цепей) [10] и промежуточное соединение, богатое бором $\text{B}_{6,5}\text{C}$ (или B_{13}C_2), которое описывается идеализированной структурной формулой $(\text{B}_{12})\text{CBC}$, где в цепи центральный атом углерода заменяет бор. В твердом состоянии углерод имеет широкий диапазон растворимости в стабильной фазе от ~ 8 до $\sim 20\text{ ат.}\%$ С.

Содержание углерода в карбиде будет влиять на положение полос поглощения связи В–С, которые чувствительны к ближнему порядку. С уменьшением содержания углерода в структуре они сдвигаются в низкочастотную область, что, возможно, обусловлено искажением симметрии октаэдра карбида при повышении концентрации углеродных вакансий. Так, полоса $\sim 1600\text{ см}^{-1}$ приписывается ассиметричным валентным колебаниям $\nu_a\text{ C-B-C}$, а полоса 410 см^{-1} – деформационным колебаниям С–В–С в структуре соединения $\text{B}_{6,5}\text{C}$. Появление полос при 380 и 1450 см^{-1} имеет место в более богатых бором композициях в качестве новых мод, возникающих при растяжении и изгибе связей, которые содержат атом углерода в центральном узле В–С–В или С–С–С [12]. После механической обработки можно отметить появление ряда полос поглощения в диапазоне $1450\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, интенсивность которых с увеличением длительности обработки растет и смещается в низкочастотную область спектра, что обусловлено структурной нестабильностью карбида бора при высоких напряжениях, связанных с внешними нагрузками и появлением неупорядоченной фазы [12]. Можно предположить, что при механической активации микрокристаллического карбида бора и СВМПЭ происходит обеднение карбида бора углеродом.

В то же время широкая полоса в диапазоне $1130\text{--}1458\text{ см}^{-1}$, интенсивность которой также увеличивается к 25 мин МА, может быть обусловлена валентными колебаниями В–О–С, а также валентными колебаниями В–О ($1380\text{--}1310\text{ см}^{-1}$). Увеличение длительности обработки до значений $D = 1,65\text{ кДж/г}$ приводит также к формированию широкой полосы поглощения в диапазоне $3100\text{--}3300\text{ см}^{-1}$, которая соответствует В–ОН валентным колебаниям. Поскольку деформационная обработка проводится в воздушной атмосфере, влажность которой может достигать 70%, то к образованным радикалам в результате высоких температур и давления в пятне контакта присоединяется группа ОН.

Закключение

В условиях интенсивной механической обработки порошковых смесей порошков СВМПЭ и карбида бора B_4C с размером частиц $100\text{--}160\text{ мкм}$ формируются полимерные композиционные частицы чешуйчатой формы с хаотичным распределением в них частиц карбида бора размером $1\text{--}5\text{ мкм}$ и равномерно распределенным в матрице полимера нанокристаллическим железом в количестве $\sim 9\text{ мас.}\%$, появившимся в результате интенсивного намола.

Механическая активация способствует формированию структуры карбида бора с меньшим содержанием углерода ($\text{B}_{6,5}\text{C}$). Образований спиртов или других соединений не установлено, что косвенно указывает на отсутствие существенной окислительной деструкции полимера. Основными возможными результатами взаимодействия полимерной матрицы и дисперсных порошков наполнителя при МА являются процессы сшивки, т.е. образование в структуре поперечных связей (поперечно сшитых структур), при некотором возможном уменьшении его молекулярной массы.

Работа выполнена при поддержке грантов БРФФИ № T18P-187 и РФФИ № 18-53-00029 в рамках совместного проекта «БРФФИ – РФФИ-2018».

ЛИТЕРАТУРА

1. Structure, mechanical and tribological properties of radiation cross-linked ultrahigh molecular weight polyethylene and composite materials based on it. / V.V. Tcherdyntsev [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – V. 586, Is. 1. – P. 443–445.
2. Механокомпозиты – прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами / отв. ред. О.И. Ломовский. – Новосибирск : Изд-во СО РАН (Интеграционные проекты СО РАН, вып. 26), 2010. – 432 с.
3. Calculation of energy intensity and temperature of mechanoactivation process in planetary ball mill by computer simulation [Text] / E.V. Shelekhov [et al.] // Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation ; Eds. T.C. Lowe and R.Z. Valiev ; Kluwer Academic Publishers, 2000. – P. 139–145.
4. Increasing wear resistance of UHMWPE by mechanical activation and chemical modification combined with addition of nanofibers / S. Wannasri [et al.] // Procedia Engineering, 1 (2009). – P. 67–70.
5. Влияние механической активации сверхвысокомолекулярного полиэтилена на его механические и триботехнические свойства / В.Е. Панин [и др.] // Трение и износ. – 2010 (31). – № 2. – P. 13–19.
6. Iasonna, A. Power measurements during mechanical milling. An experimental way to investigate the energy transfer phenomena / A. Iasonna, M. Magini // Acta Materialia. – Vol. 44 (1996), No. 3. – P. 1109–1117.
7. Balzar, B. Voight-function model in diffraction line-broadening analysis / B. Balzar // Microstructure Analysis from Diffraction ; ed. by R.L. Snyder, H.J. Bunge, and J. Fiala / International Union of Crystallography, 1999.
8. Aselage, T.L. Lattice Constants of Boron Carbide / T.L. Aselage, R.G. Tissot // J. Am. Ceram. Soc., 75 [8] 2207–12 (1992).
9. ИК-спектроскопия карбида бора различной стехиометрии / Е.В. Лифшиц [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. – 2004. – № 3. 19. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (85). – С. 19–22.
10. Clark, H.K. The Crystal Structure of Boron Carbide / H.K. Clark and J.L. Hoard // J. Am. Chem. Soc., 65, 2115–9 (1943).
11. Vast, N. Boron Carbides from First Principles / N. Vast, J. Sjakste, and E. Betranhandy // J. Phys. Conf. Ser., 176, 012002 (2009).
12. Kuhlmann, U. Distribution of Carbon Atoms on the Boron Carbide Structure Elements / U. Kuhlmann, H. Werheit, K.A. Schwetz // J. Alloy. Compd., 189 (1992). – P. 249–58.
13. Domnich, V. Chhowalla M. Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress / V. Domnich, S. Reynaud, R.A. Haber // J. Am. Ceram. Soc., 94 [11] (2011). – P. 3605–3628.

Поступила 28.06.2018

INFLUENCE OF MECHANICAL ACTIVATION ON STRUCTURE OF COMPOSITE POWDERS BASED ON ULTRAHIGH-MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE FILLED BY BORON CARBIDE

V. ZHORNIK, S. KOVALEVA, M. BELOTSEKOVSKY,
P. VITYAZ, T. GRIGORYEVA, A. DUDAN

The products of mechanical alloying (MA) of a powder mixture of ultrahigh-molecular weight polyethylene and microcrystalline boron carbide (B_4C) produced in the high-energy spherical planetary mill during with an energy density $I = 1.1$ W/g for a duration of 5 up to 25 minutes were studied by the methods of X-ray diffraction, scanning electron microscopy and FT-IR spectroscopy. It is shown that the polymeric composite particles of flake form of a size of 100...160 μm with a chaotic distribution in them of the boron carbide particles of size of 1...5 μm are formed during mechanical alloying. Oxidative degradation of the polymer is not observed. MA promotes the formation of a boron carbide structure with a lower carbon content ($B_{6.5}C$). The main possible results of the interaction of the polymer matrix and dispersed filler powders in MA are the cross-linking processes with some possible decrease in its molecular weight.

Keywords: mechanical activation, microstructure, composites, ultrahigh-molecular weight polyethylene, boron carbide.